

BF14

스퍼터링법에 의해 제작된 LiMn_2O_4 박막의 충방전에 따른
임피던스분석

Impedance Analysis with Charge/Discharge Cycle of Thin Film LiMn_2O_4 Fabricated by Sputtering Method

김주석, 박영신, 김찬수, 주승기
서울대학교 재료공학부

소형 박막전지의 양극재료로 사용되는 LiMn_2O_4 는 LiCoO_2 에 비해 저가라는 장점이 있지만 충방전에 따르는 가역성은 떨어진다고 보고되고 있다. 본 연구에서는 LiMn_2O_4 를 스퍼터링법으로 박막화 하여 충방전에 따르는 전기화학특성 변화를 고찰하였다.

전기화학적 평가는 Pt/ LiMn_2O_4 /1M LiClO_4 - PC/Li 구조의 셀을 구성하여 충방전 사이클 실험을 전류밀도 $100 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, 4.3 V ~ 3.7V에서 행하였으며 각각 5, 10, 70, 120, 250, 500 사이클후 임피던스 분석을 동시에 하였다. 초기 용량은 $46 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 으로 이론 용량값인 $49 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 에 근사하는 값을 보였으며 2개의 평탄한 구역으로 구분되었다.

임피던스 결과는 등가회로를 구성하여 각 성분의 변화량에 대하여 알아보았는데 Rct(Charge Transfer Resistance)는 사이클에 따라 초기에 증가하다가 일정한 값에서 더 이상 증가하지 않고 안정되는 값을 나타내었다.

스피넬 구조 LiMn_2O_4 에서 Li^+ 의 화학 확산계수는 초기값 $5.15 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로서 벌크에서의 값 ($9 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$)보다 약간 낮은 값을 보이는데 이는 격자 상수의 감소에 의한 것으로 사료된다. X-ray 분석 결과 박막에서의 격자 상수는 벌크에서의 $a = 8.2255 \text{\AA}$ 보다 작은 값인 $a = 8.1237$ 을 나타내는데, LiMn_2O_4 박막이 전하집전체로 쓰이는 Pt와의 접촉에 의하여 압축응력이 작용해서 감소한 것으로 생각된다.

사이클을 할수록 화학 확산 계수는 계속해서 감소하며 이는 충방전에 따라 LiMn_2O_4 의 스피넬 구조가 Jahn-Teller Distortion에 의해 변형되기 때문에 감소한다.